

Docket No. 246766US0X



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Liberato CICCARELLI

GAU: 1724

SERIAL NO: 10/736,850

FILED: December 17, 2003

FOR: PROCESS FOR THE REMOVAL OF THE HYDROGEN SULFIDE CONTAINED IN NATURAL GAS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Italy	MI2002A 002709	December 20, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Frederick D. Vastine  
Registration No. 27,013



*Ministero delle Attività Produttive*  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

**Invenzione Industriale**

N.  
**MI2002 A 002709**

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **10 DIC. 2003**

IL DIRIGENTE

**D.ssa Paola DI CINTIO**

## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO 4



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENI S.p.A.  
Residenza ROMA - P.le E. Mattei, 1 codice 0090581000  
2) Denominazione \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome CAVALIERE Giambattista e ALTRI cod. fiscale 07562850151  
denominazione studio di appartenenza ENTECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE  
via F. MARITANO n. 26 città S. DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) C10K

gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

"PROCEDIMENTO PER LA RIMOZIONE DELL'IDROGENO SOLFORATO CONTENUTO NEL  
GAS NATURALE"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) CICCARELLI Liberato Giampaolo 3) \_\_\_\_\_  
2) \_\_\_\_\_ 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) NESSUNA \_\_\_\_\_  
2) \_\_\_\_\_

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione \_\_\_\_\_

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 12 PROV n. pag. 111 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....  
Doc. 2) 2 PROV n. tav. 101 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
Doc. 3) 1 RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....  
Doc. 4) 1 RIS designazione inventore .....  
Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione .....  
Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale Euro 188,51 (CENTOTTANTOTTO/51.-)

obbligatorio

COMPILATO IL 18/12/2002FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIOCONTINUA SI/NO NOIng. Giambattista CAVALIEREDEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANOcodice 119

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 002709

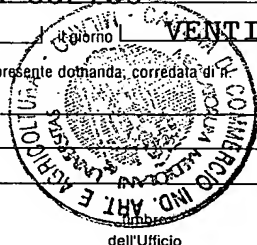
Reg. A.

L'anno DUEMILADUEVENTIdel mese di DICEMBRE

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE



M. CORTONESI  
UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

dell'Ufficio

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI2002A 002709

REG. A

DATA DI DEPOSITO

20/12/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

## D. TITOLO

"PROCEDIMENTO PER LA RIMOZIONE DELL'IDROGENO SOLFORATO CONTENUTO NEL GAS NATURALE"

## L. RIASSUNTO

Procedimento per la rimozione di idrogeno solforato contenuto nel gas naturale che comprende:

- assorbire l'idrogeno solforato presente nel gas naturale mediante una virgin naphta, in un dispositivo di assorbimento e con rapporto molare virgin naphta/H<sub>2</sub>S compreso fra 0,85 e 1,5;
- recuperare l'idrogeno solforato assorbito dalla virgin naphta come prodotto di testa di una colonna di distillazione operante con un riflusso avente temperatura compresa fra -5 e -20°C;
- riciclare la virgin naphta, scaricata come prodotto di fondo della colonna di distillazione, allo stadio di assorbimento (a);
- reimmettere l'idrogeno solforato nel giacimento di produzione del gas naturale, alle condizioni di temperatura e pressione presenti in testa alla colonna di distillazione.

## M. DISEGNO

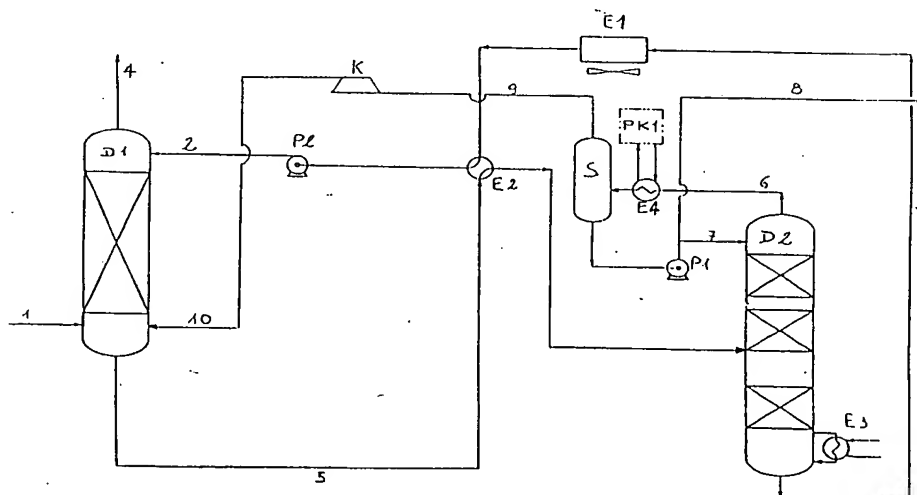
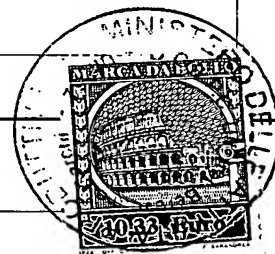


FIGURA 1



Titolo: "Procedimento per la rimozione dell'idrogeno solforato contenuto nel gas naturale"

A nome: ENI S.p.A. con sede in Roma, piazzale E. Mattei 1

\*\*\*\*\*

MI 2002A 002709

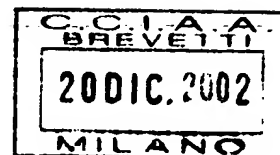
La presente invenzione riguarda un procedimento per la rimozione dell'idrogeno solforato contenuto nel gas naturale.

Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la riduzione del contenuto di idrogeno solforato nel gas naturale a concentrazione inferiore a 1% molare.

Come è noto, il gas naturale è ormai una fonte d'energia termica che costituisce una delle principali alternative ai combustibili tradizionali di natura fossile, in particolare agli olii combustibili di provenienza petrolifera, ritenuti una delle cause principali dell'effetto serra che influenza l'andamento climatico del pianeta.


Il gas naturale, proveniente dai giacimenti di produzione, è costituito essenzialmente da metano ma può contenere, oltre a tracce sensibili di idrocarburi superiori C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>+, anche quantità variabili di gas inerti o inquinanti, ad esempio anidride carbonica, o H<sub>2</sub>S, la cui presenza deve essere eliminata o ridotta per soddisfare le specifiche di utilizzo.

Tra queste specifiche, c'è quella di rispettare l'indice di wobbe, un parametro definito dal rapporto tra il potere calorifico (superiore o inferiore) del gas e la sua densità



rispetto all'aria e quella di avere un contenuto di  $H_2S$  praticamente nullo.

Sono noti in letteratura scientifica metodi per la rimozione di gas inerti o inquinanti, in particolare azoto o idrogeno solforato, dal gas naturale. La maggior parte di questi processi, tuttavia, si basa essenzialmente sulla rimozione per via criogenica, come nel caso dell'azoto, o sulla rimozione per assorbimento con alchilammine, come nel caso dell'idrogeno solforato, con risultati, in generale, efficaci ma non economici. In particolare, esistono giacimenti di gas naturale in cui la concentrazione di idrogeno solforato è talmente elevata da rendere il loro sfruttamento poco conveniente dal punto di vista economico a causa degli alti costi di separazione e successivo trattamento dell'inquinante ( $H_2S$ ). Particolarmente rilevante è la fase di trattamento dell'idrogeno solforato che, dopo separazione, viene trasformato a zolfo elementare con conseguenti problemi di smaltimento.



E' stato ora trovato dalla Richiedente un procedimento per la rimozione di idrogeno solforato dal gas naturale che permette di recuperare l'inquinante ad una pressione sostanzialmente uguale a quella di produzione del gas naturale, rendendo così possibile la reimmissione dell'inquinante stesso nel giacimento di produzione. In questo modo si eliminano completamente tutti i problemi associati alla trasformazione dell'idrogeno solforato in zolfo ed allo smaltimento di quest'ultimo.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento per la rimozione di idrogeno solforato contenuto nel gas naturale che comprende:

- a) assorbire l'idrogeno solforato presente nel gas naturale mediante una virgin naphta, costituita essenzialmente da paraffine C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, in un dispositivo di assorbimento e con rapporto molare virgin naphta/H<sub>2</sub>S compreso fra 0,85 e 1,5;
- b) recuperare l'idrogeno solforato assorbito dalla virgin naphta come prodotto di testa di una colonna di distillazione operante con un riflusso avente temperatura compresa fra -5 e -20°C;
- c) riciclare la virgin naphta, scaricata come prodotto di fondo della colonna di distillazione, allo stadio di assorbimento (a);
- d) reimmettere l'idrogeno solforato nel giacimento di produzione del gas naturale, alle condizioni di temperatura e pressione presenti in testa alla colonna di distillazione.

Il gas naturale alimentato allo stadio di assorbimento è, generalmente, pre-trattato per eliminare o ridurre gli idrocarburi superiori e altri gas come, ad esempio, l'anidride carbonica eventualmente presenti. Le operazioni di pre-trattamento prevedono di alimentare il gas ad un'unità di filtraggio e riscaldamento. La CO<sub>2</sub> ed eventuali tracce di umidità possono essere eliminate mediante permeazione attraverso membrane. Informazioni più dettagliate sulla permeazione

gzh

attraverso membrane possono trovarsi in "Polymeric Gas Separation Membranes" R.E. Kesting, A.K. Fritzsche, Wiley Interscience, 1993.



Lo stadio di assorbimento avviene preferibilmente in una colonna a piatti o in una colonna a riempimento, alimentando alla base il gas naturale e di testa la virgin naphta.

Con il termine "virgin naphta" come usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni si intende un taglio petrolifero costituito essenzialmente da una miscela di idrocarburi liquidi a temperatura ambiente in cui il numero di atomi di carbonio dei singoli componenti è compreso principalmente fra 5 e 8 ed avente un punto di ebollizione medio compreso fra i 35°C circa del pentano e 125°C circa dell'ottano.

L'assorbimento avviene sostanzialmente a temperatura ambiente ed a pressione uguale a quella di produzione del gas naturale, in colonne a piatti o in colonne riempite dove il riempimento è, preferibilmente, disposto alla rinfusa. Dalla testa della colonna si scarica una corrente gassosa, costituita dal gas naturale in cui la concentrazione di  $H_2S$  risulta inferiore a 1% in moli ed è, generalmente, compresa fra 0,1 e 0,8% mentre di coda si recupera il fluido assorbente contenente l'idrogeno solforato.

Il gas naturale scaricato dalla testa della colonna di assorbimento, essendo sostanzialmente alla stessa pressione presente nel giacimento, può essere alimentato direttamente



nella rete di distribuzione dopo aver subito un secondo trattamento di purificazione con ammine per portare sostanzialmente a zero la concentrazione di  $H_2S$  e, quindi, essere alimentato in rete. Il secondo trattamento di purificazione, essendo bassa la concentrazione di  $H_2S$ , può essere realizzato con i sistemi tradizionali di assorbimento con alchilammine.

La virgin naphta contenente l'idrogeno solforato viene trattato nella colonna di distillazione, operante a pressione uguale o leggermente più bassa di quella della colonna di assorbimento. La colonna di distillazione opera con una temperatura di testa tale da garantire lo stato liquido dell'idrogeno solforato alla pressione di esercizio. Generalmente tale temperatura è compresa fra  $-5$  e  $-20^{\circ}C$ , preferibilmente fra  $-9$  e  $-15^{\circ}C$ .

Dal fondo della colonna di distillazione si recupera la virgin naphta, sostanzialmente priva di  $H_2S$ , che viene riciclata alla colonna di assorbimento mentre di testa si recupera l'idrogeno solforato allo stato liquido che, essendo sostanzialmente alla stessa pressione presente nel giacimento di produzione, può esservi facilmente reimpresso.

Il procedimento per la rimozione di idrogeno solforato contenuto nel gas naturale oggetto della presente invenzione potrà essere meglio compreso facendo riferimento al disegno della figura 1 allegata che ne rappresenta una forma di realizzazione esemplificativa e non limitativa.

Il gas naturale contenente  $H_2S$  (1) proveniente dal giacimento di produzione, viene alimentato alla base della colonna di assorbimento D1. In testa alla colonna D1 è alimentata la virgin naphta mediante la linea di alimentazione (2). La virgin naphta è, generalmente, virgin naphta di riciclo (3).

Dalla testa della colonna D1 si estrae una corrente gassosa (4) costituita essenzialmente dal gas naturale con contenuto di  $H_2S$  inferiore a 1% molare. Il gas così purificato non può essere immesso direttamente nella rete di distribuzione e viene quindi raffinato con ammine fino ad  $H_2S$  ridotto sotto le 4 ppm. Il liquido raccolto sul fondo dell'estrattore D1, costituito essenzialmente da virgin naphta e idrogeno solforato assorbito, viene alimentato, tramite la linea 5, allo scambiatore di calore E2 per preriscaldarsi e, successivamente, alla colonna di distillazione D2 che opera con un ribollitore E3 disposto a fondo colonna.

Dalla testa della colonna D2 si scarica una corrente di vapori (6) costituita essenzialmente da  $H_2S$ . La corrente di vapori (6) viene disidratata, raffreddata e condensata nello scambiatore a recupero E4 integrato al ciclo frigorifero PK1 e, quindi, inviata al separatore S.

Il liquido raccolto sul fondo del separatore S è recuperato mediante la pompa P1 e, tramite questa, pompato in giacimento con la linea (8) ed in parte riciclato come riflusso (7) in D2.

Dal fondo della colonna D2 si recupera la virgin naphta (3) che, raffreddata prima nello scambiatore ad aria E1 e poi nello scambiatore E2, viene pompata, mediante P2, alla testa della colonna di assorbimento D1. Analogamente, i vapori non condensati (9) uscenti da S sono alimentati (10) alla colonna di assorbimento D1 mediante il compressore K.

A scopo esemplificativo e non limitativo, di seguito si riporta una prova sperimentale operante secondo lo schema di figura allegata.

Si opera con un gas naturale, disponibile a 60 bar, avente la seguente composizione:

	% mol
- C <sub>1</sub>	83
- CO <sub>2</sub>	2
- H <sub>2</sub> S	15

60.000 Sm<sup>3</sup>/g di questa corrente gassosa sono alimentati alla base della colonna di assorbimento D1 a riempimento operante a circa 60 bar, temperatura di testa di 20°C, temperatura di fondo di 20°C. Alla testa della stessa colonna si alimenta (2) la virgin naphta di riciclo (2), a temperatura di 20-25°C e pressione di circa 62 bar, contenente circa 1% in moli di idrogeno solforato. Come virgin naphta si utilizza una miscela costituita essenzialmente da idrocarburi C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> con un punto di ebollizione medio di circa 95°C.

Dalla testa della colonna di assorbimento D1 si recupera

una corrente (4) di circa 51000 Sm<sup>3</sup>/g costituita dal gas naturale con un contenuto di H<sub>2</sub>S pari a circa 1% in moli.

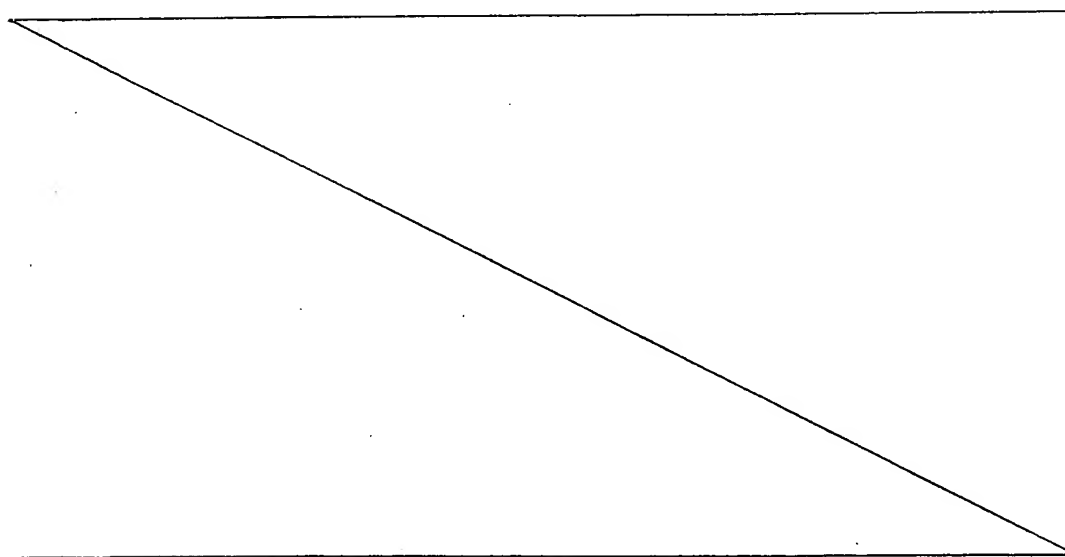
Dalla base della colonna D1 si scarica una corrente liquida (5) costituita da virgin naphta contenente H<sub>2</sub>S. Questa corrente viene prima pre-riscaldata a 120°C in E2 e poi mandata alla colonna di distillazione D2, operante con temperatura di testa di circa -15°C e temperatura di fondo di circa 220°C.

Dalla testa della colonna D2 si recupera una corrente gassosa costituita essenzialmente da vapori di idrogeno solforato che vengono condensati a circa -15°C in E4 e raccolti in s. 1000 Sm<sup>3</sup>/g di H<sub>2</sub>S liquefatto sono riflussi (7) in testa a D2 mentre 10000 Sm<sup>3</sup>/g di H<sub>2</sub>S liquefatto (8) sono reimmessi entro il giacimento di produzione

Dal fondo della colonna D2 si recuperano 100 Sm<sup>3</sup>/g di virgin naphta (3) che viene raffreddata a 20-25°C e quindi pompata (2) alla colonna di assorbimento.



431



## RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la rimozione di idrogeno solforato contenuto nel gas naturale che comprende:

- a) assorbire l'idrogeno solforato presente nel gas naturale mediante una virgin naphta, costituita essenzialmente da paraffine C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, in un dispositivo di assorbimento e con rapporto molare virgin naphta/H<sub>2</sub>S compreso fra 0,85 e 1,5;
- b) recuperare l'idrogeno solforato assorbito dalla virgin naphta come prodotto di testa di una colonna di distillazione operante con un riflusso avente temperatura compresa fra -5 e -20°C;
- c) riciclare la virgin naphta, scaricata come prodotto di fondo della colonna di distillazione, allo stadio di assorbimento (a);
- d) reimmettere l'idrogeno solforato nel giacimento di produzione del gas naturale, alle condizioni di temperatura e pressione presenti in testa alla colonna di distillazione.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il gas naturale è pre-trattato per l'eliminazione dell'anidride carbonica.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui lo stadio di assorbimento avviene in una colonna a riempimento.

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui lo stadio di assorbimento è condotto a temperatura ambiente.

4/31

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la colonna di distillazione opera con una temperatura di testa compresa fra -9° e -15°C.

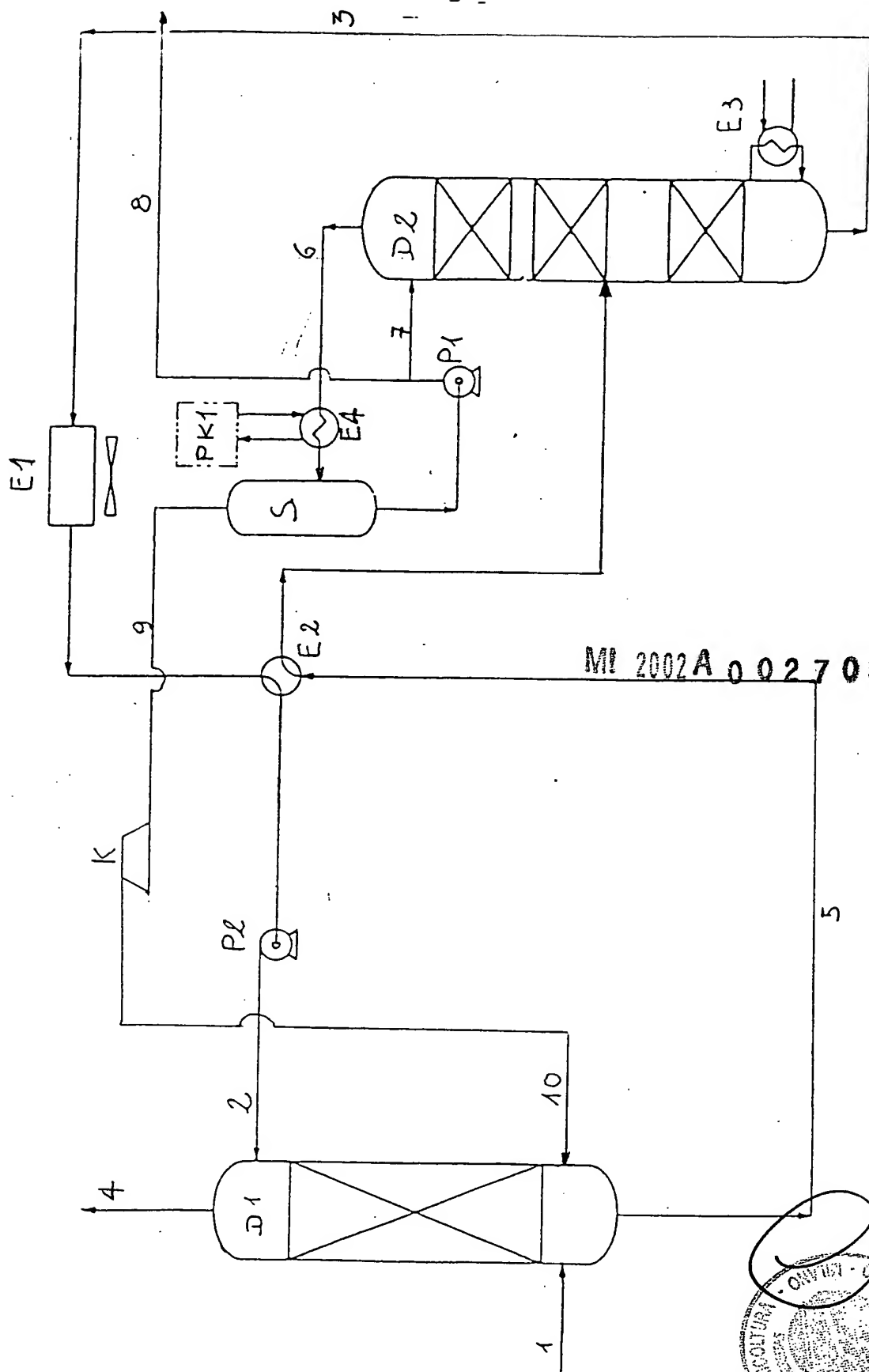
Milano, 20 DIC. 2002

*GBC*

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

*Giambattista Cavaliere*





MI 2002A 0 02709

FIGURA 1

*Francisco Leal*

